

U.S. Application Ser. No. 09/463,961

Your Ref: 0160-0193-0 PCT

Ours: FP/E-6-614US

(Brief Explanation for the IDS)

1. JP 09038463-A

The reference discloses that a waste gas from the production process of semiconductors is treated by contacting the gas with a cleaning liquid of aqueous ammonia and/or quaternary ammonium hydroxide having a pH of from 8 to 10 and then with water. The gas is then introduced to a absorption tower charged with an agent for removing the residual contaminants in the gas.

These steps are similar to the process of the present invention.

2. US Patent 5,851,293

3. JP 06285332-A

The reference discloses that in treatment of a waste gas from the dry-etching process, an aqueous solution of a non-alkali metal compound such as anaqueous solution of tetramethylammonium sulfite containing tetramethylammonium hydroxide and/or tetramethylammonium (bi)carbonate is used. The waste gas is treated by one step of washing with use of an aqueous solution of non-alkali metal compounds is disclosed. This differs from the present invention wherein a combination of an aeration stirring tank with a packed column is used.



1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09038463 A**

(43) Date of publication of application: 10.02.97

(51) Int. Cl B01D 53/68
B01J 20/06
B01J 20/20
B01J 41/04

(21) Application number: 07213962

(22) Date of filing: 01.08.95

(71) Applicant EBARA CORP

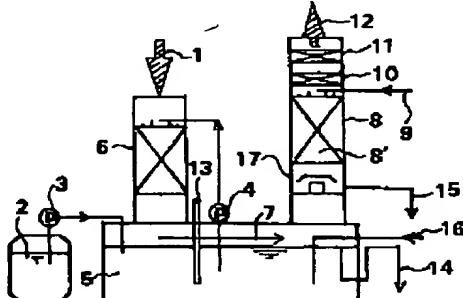
(72) Inventor: KYOTANI TAKASHI
OKAYASU KOJI
MORI YOICHI
KATO TADAO
IIO YASUHIRO

(54) TREATING METHOD OF WASTE GAS FROM
SEMICONDUCTOR PRODUCTION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide such a treating method of waste gas from the production process of semiconductors that a harmful component can be removed at high removing rate from the waste gas without contaminating the environment of the production process of semiconductors due to alkali metals and the running cost is low.

SOLUTION: In the treating method to remove a harmful component from the waste gas from the production process of semiconductors, the waste gas 1 is mixed with ammonia and/or quaternary ammonium hydroxide 2 to control pH to 8.1-10, brought into contact with a detergent 5, then brought into contact with water 9 (in a zone 8), and further introduced to an adsorption tower 11 packed with a chemical which removes the residual component. As for the chemical to be supplied in the adsorption tower, one or more kinds are selected from alkali-added activated carbon, metal oxides and ion exchange resin.



COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-38463

(43)公開日 平成9年(1997)2月10日

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|--------|--------------|--------------------------|
| B 01 D 53/68 | | | B 01 D 53/34 | 1 3 4 A |
| B 01 J 20/06 | | | B 01 J 20/06 | Z |
| 20/20 | | | 20/20 | C |
| 41/04 | | | 41/04 | Z |
| | | | B 01 D 53/34 | 1 3 4 C |
| | | | | 審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全5頁) |

(21)出願番号 特願平7-213962

(22)出願日 平成7年(1995)8月1日

(71)出願人 000000239
株式会社荏原製作所
東京都大田区羽田旭町11番1号

(72)発明者 京谷 敬史
東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社
荏原製作所内

(72)発明者 岡安 康次
東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社
荏原製作所内

(72)発明者 森 洋一
東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社
荏原製作所内

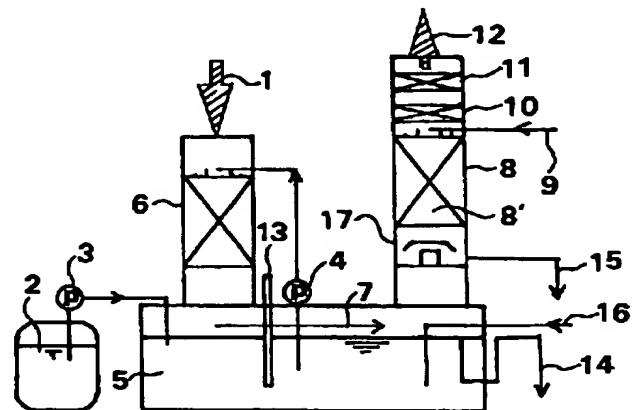
(74)代理人 弁理士 吉嶌 桂 (外1名)
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 半導体製造排ガスの処理方法

(57)【要約】

【課題】 アルカリ金属による半導体製造環境の汚染を起こすことなく、排ガス中の有害成分の除去率を高く保つことができ、また、ランニングコストが安価な半導体製造排ガスの処理方法を提供する。

【解決手段】 半導体製造排ガスから有害成分を除去する処理方法において、前記排ガス1を、アンモニア及び／又は水酸化第四アンモニウム2でpH8から10に調整した洗浄液5と接触させた後、水9と接触8せしめ、さらに残存成分を除去する薬剤を充填した吸着塔11に導入して処理することとしたものであり、前記吸着塔に充填する薬剤は、アルカリ添着活性炭、金属酸化物又はイオン交換樹脂の一種以上から選ばれることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体製造排ガスから有害成分を除去する処理方法において、前記排ガスを、アンモニア及び／又は水酸化第四アンモニウムでpH8から10に調整した洗浄液と接触させた後、水と接触せしめ、さらに残存成分を除去する薬剤を充填した吸着塔に導入して処理することを特徴とする半導体製造排ガスの処理方法。

【請求項2】 前記吸着塔に充填する薬剤は、アルカリ添着活性炭、金属酸化物又はイオン交換樹脂の一種以上から選ばれることを特徴とする請求項1記載の半導体製造排ガスの処理方法。

【請求項3】 前記金属酸化物は、Cu, Mn, Fe又はZnの酸化物の一種以上から選ばれ、イオン交換樹脂は第四アンモニウム基を有する陰イオン交換樹脂であることを特徴とする請求項2記載の半導体製造排ガスの処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体製造排ガスの処理方法に係り、特に、湿式と乾式の処理方式を組合せた半導体製造排ガスの処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 現在の半導体製造産業では、シリコンウェハのドライエッチング及びチャンバークリーニングなどの工程でエッチャントとしてCF₄, CHF₃, C₂F₆, C₁₂, HBr, HC1, BC1₃, C1F₃などが使用されている。これらの工程の排ガスには、上記の未反応のエッチャットの他、F₂, HF, HC1, SiF₄, SiC₁₄などの分解生成物も含まれており、そのまま排出することができないものなので、除害装置により有害成分を除去した後に排出されている。除害装置には大きく分けて、固体吸着剤を用いる乾式のものと、薬液を用いる湿式のものとがあるが、これらの従来の半導体製造排ガスの除害装置には次のような問題点がある。

【0003】 即ち、乾式では一般に処理性能が高く、除害出口の有害成分濃度を作業環境許容濃度以下にすることはできるが、以下に示すような問題点がある。

(1) 固体吸着剤が消耗する毎に交換する必要があり、ランニングコストが高い。

(2) 有害物を固体吸着剤に高濃度に濃縮するので、発熱などのトラブルが起こる場合がある。

(3) 使用済み吸着剤は有害物を高濃度吸着しているので、処理に手間とコストがかかる。これもランニングコストを高くする要因となる。

【0004】 また、湿式の場合は、一般にランニングコストは安価であるが、次のような問題点がある。

(1) 一般に処理性能が低い。除害出口の有害成分濃度を作業環境許容濃度以下にすることが難しい場合がある。

10

(2) 処理性能を高めるために、薬液としてNaOHやKOHの水溶液がよく用いられる。しかし、Na, Kなどのアルカリ金属元素が極微量でもシリコンウェハに付着すると、このシリコンウェハから作られた半導体デバイスの誤動作の原因となることがあり好ましくない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記従来技術の問題点を解消し、アルカリ金属による半導体製造環境の汚染を起こすことなく、排ガス中の有害成分の除去率を高く保つことができ、また、ランニングコストが安価な半導体製造排ガスの処理方法を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するために、本発明では、半導体製造排ガスから有害成分を除去する処理方法において、前記排ガスを、アンモニア及び／又は水酸化第四アンモニウムでpH8から10に調整した洗浄液と接触させた後、水と接触せしめ、さらに残存成分を除去する薬剤を充填した吸着塔に導入して処理することとしたものである。前記処理方法において、吸着塔に充填する薬剤は、アルカリ添着活性炭、金属酸化物又はイオン交換樹脂の一種以上から選ばれるのがよい。このように、本発明では、半導体製造排ガスを、①アンモニア又は②水酸化第四アンモニウム又は③アンモニアと水酸化第四アンモニウムの混合物でpH8から10望ましくはpH8.5から9.5に調整した洗浄液と接触せしめ有害成分を除去する方法において、洗浄液と接触した後のガスを水と接触せしめ、さらに適当な薬剤を充填した吸着塔に導いて残存成分の処理を行うことを特徴とする半導体製造排ガスの処理方法としたものである。

【0007】

【発明の実施の形態】 次に、本発明の処理方法を図1に示す処理フロー図に従って説明する。図1において、半導体製造排ガス1は、まずアンモニア及び／又は水酸化第四アンモニウムの溶液2でpH8から10望ましくはpH8.5から9.5に調整した洗浄液5と適当な気液接触装置6で接触する。洗浄液5は循環ポンプ4によって系内を循環している。ここで大部分の酸性成分は洗浄液5に吸収除去される。気液接触装置6から出たガス7には主に、(a) 除去しきれなかったSiF₄, NO₂, Cl₂などの酸性成分、(b) 洗浄液から気散するアンモニアあるいはアミン、(c) 排ガス中のハロゲンガスとアンモニア又は第四アンモニウムが反応して生ずるクロラミンなどが含まれている。

【0008】 そこで、適当な気液接触装置8で水9と接触し、続いてデミスター10で液滴が除去される。気液接触後の水は気液分離部17でガスと分離され排水管15から排出される。ここで(b) アンモニア又はアミンはほとんど吸収され作業環境許容濃度以下になるが、

20

30

40

50

(a) 除去しきれなかった SiF₄, NO₂, Cl₂などの酸性成分、及び(c) クロラミンなどの一 部はなお残留する。これを適当な薬剤を充填した吸着塔11で吸着処理したのち、処理ガス12として装置から排出する。

【0009】洗浄液5は循環使用されるので、処理により消費され除去効率が低下する。そこでpH電極13で常時pHを測定し、規定のpH(pH8望ましくは8.5)を下回った場合には薬液注入ポンプ3により、アンモニア及び/又は水酸化第四アンモニウムの溶液2を洗浄液に注入する。また、排ガス中の酸性成分とアンモニア又は水酸化第四アンモニウムの反応生成物が洗浄液中に蓄積し、除去率の低下や生成物の析出を起すので、一定量の水16を添加しながら同量の洗浄液をオーバーフロー管14から排出して、生成物の蓄積を防ぐ。ここで添加する水には、気液分離部17で分離した水を用いても良い。気液接触装置6及び8は、充分な気液接触効率を得ることができるものならば、いかなる形式のものでもかまわない。

【0010】アンモニアは通常市販されている25%の水溶液を用いても良いし、これを適当に稀釀したものでもかまわない。水酸化第四アンモニウムとしては、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド(TMAH)やコリンの水酸化物などの強アルカリ性を有するものを用いることができる。吸着塔に充填する薬剤としては、

(A) アルカリ添着活性炭、(B) Cu, Mn, Fe, Znなどの金属元素の酸化物から選ばれた1種以上の金属酸化物、(C) 第四アンモニウム基を有する陰イオン交換樹脂が使用できる。(A) アルカリ添着活性炭はSiF₄, NO₂, Cl₂, NH₂Clなどの除去に効果があり、(B) 金属酸化物はSiF₄, NO₂, NH₂Clなどの除去に効果があり、また、(C) 第四アンモニウム基を有する陰イオン交換樹脂はSiF₄, Cl₂, NH₂Clなどの除去に効果がある。

【0011】

* 【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

図2に本発明を実施するための実験装置の全体構成図を示す。この図2で、半導体製造用ドライエッティング装置の半導体製造排ガス1を導入し、処理を行った。排ガスの流量は10リットル/minである。

【0012】半導体製造排ガス1は、まずアンモニアでpH8.5~9.5に調整された洗浄液5とジェットスクラバー6において接触させられる。ここで噴霧される洗浄液の流量は50リットル/minとした。ジェットスクラバー6から出たガス7は、充填塔スクラバー8で水9と向流接触させられる。水9の流量は10リットル/min、充填塔の内径は300mmφ、塔高250mmとし、充填物には径10mmの磁製ラシヒリング8'を用いた。充填塔から出たガスをデミスター10に通しミスト除去した後に活性炭吸着塔11で吸着処理し、処理ガス12として装置から排出する。活性炭吸着塔11の内径は300mmφ、塔高200mmとし、8~24meshのアルカリ添着活性炭を充填した。

【0013】洗浄液5のpHをpH電極13で常時測定し、pHが9.00を下回った場合には薬液注入ポンプ3により、25v/v%濃度のアンモニア水2を洗浄液に注入する。洗浄液中の生成物の蓄積を防ぐために、気液分離部17の計量升から0.5リットル/minの水16を循環液5に流下させながら同量の洗浄液をオーバーフロー管14より排出した。以上のような条件で排ガス処理を行い、(1)除害入口、(2)ジェットスクラバー出口、(3)水スクラバー出口、(4)活性炭塔出口の4ヶ所のガスを採取しその組成を分析した。この結果を表1に示す。

【0014】

【表1】

*

| | Cl ₂ | F ₂ | NO ₂ | SiF ₄ | NH ₃ | NH ₃ Cl |
|-------------|-----------------|----------------|-----------------|------------------|-----------------|--------------------|
| 除害入口 | 5000 | 1400 | 70 | 2000 | <1 | - |
| ジェットスクラバー出口 | 5 | 2 | 4 | 7 | 2300 | 200 |
| 水スクラバー出口 | 0.8 | <1 | 2 | 2.5 | <1 | 10 |
| 活性炭塔出口 | <0.2 | <1 | <1 | <1 | <1 | <0.2 |

濃度の単位はいずれもppm

排ガスに含まれていたCl₂, F₂, NO₂, SiF₄は、各処理を経て次第に処理され、活性炭出口で検出限

界以下の濃度になっている。また処理過程で発生するNH₃, NH₂Clのような成分も、活性炭出口で検出限

界以下の濃度になっている。

【0015】実施例2

実施例1と同一条件で処理を行い、一定時間毎に活性炭塔出口の成分を分析すると共に、5時間処理を行う毎に25wt%アンモニア水の消費量を測定した。この時の除害入口ガス成分を表2に示す。処理を通算3000時*

表2 実施例2の除害入口成分

| | Cl ₂ | F ₂ | NO ₂ | SiF ₄ |
|----------|-----------------|----------------|-----------------|------------------|
| 濃度 (ppm) | 6000 | 1100 | 80 | 1500 |

【0016】実施例3

実施例1で使用したアルカリ添着活性炭に代えて、Cu, Mnを主体とする金属酸化物と第四アンモニウム基を有する陰イオン交換樹脂を使用した。これらの薬剤を充填した吸着塔を図4に示す。吸着塔21の内径は300mmφ、塔高は250mmである。ここにCu, Mnを主体とする粒径8~24meshに破碎した金属酸化物23と粒径16~32meshに破碎した第四アンモニウム基を有する陰イオン交換樹脂22を充填した。これら薬剤の充填量は金属酸化物10.6リットルと陰※

*間行ったが、その間活性炭塔出口のCl₂, F₂, NO₂, SiF₄, NH₃及びNH₂Cl濃度はいずれも検出限界以下であった。この間の25%NH₃水の累計使用量を図3に示す。

【表2】

※イオン交換樹脂7.1リットルとし、充填層高はそれぞれ150mm, 100mmとした。この充填塔の金属酸化物23側からデミスタからのガス24を導入し、陰イオン交換樹脂22側から処理ガス25を取り出す構造となっている。吸着塔以外の諸条件は実施例1と同一である。以上のような条件で排ガス処理を行い、4ヶ所のガスを採取しその組成を分析した。その結果を表3に示す。

【0017】

【表3】

| | Cl ₂ | F ₂ | NO ₂ | SiF ₄ | NH ₃ | NH ₂ Cl |
|-------------|-----------------|----------------|-----------------|------------------|-----------------|--------------------|
| 除害入口 | 4000 | 2400 | 90 | 1300 | <1 | - |
| ジェットスクラバー出口 | 10 | 4 | 5 | 12 | 3200 | 120 |
| 水スクラバー出口 | 1.2 | <1 | 2 | 1 | <1 | 8 |
| 活性炭塔出口 | <0.2 | <1 | <1 | <1 | <1 | <0.2 |

濃度の単位はいずれもppm

(2) 薬剤に濃縮される有害物は少量であるので、発熱などのトラブルが起こりにくく、使用済み薬剤の安定化も容易である。

【0019】加えて、KOHやNaOHを洗浄液中に含まないので、Na, Kなどのアルカリ金属元素がシリコンウェハを汚染する可能性が無い。このため本方式を用いた除害装置は、半導体製造の現場に置くことができ、次のようなメリットが生じる。

(1) 有害ガス発生源の直近で除害が行えるため、有害ガスを遠方に送る必要がなく、他の有害ガスとの混触を防ぐことができる。これにより、作業環境の安全性を向上することができる。

(2) 作業者が除害装置の状態チェックやメンテナンスを行うことが容易となる。

排ガスに含まれていたCl₂, F₂, NO₂, SiF₄は、各処理を経て次第に処理され、活性炭出口で検出限界以下の濃度になっている。また処理過程で発生するNH₃, NH₂Clのような成分も、活性炭出口で検出限界以下の濃度になっている。

【0018】

【発明の効果】上記のように本発明方法では、3種類の処理を組み合わせることにより、除害出口の有害成分濃度を作業環境許容濃度以下にすることができる。また排ガスは、前段の2回の気液接触によって大部分の酸性成分を除去した上で、最終段の薬剤吸着塔に導かれるので、吸着塔にかかる負荷が軽い。このため、次の効果を奏することができる。

(1) 薬剤の量は乾式の場合に比べて少量でよく、交換頻度も少なくて済み、ランニングコストが低廉となる。

【図1】本発明の処理方法に用いる処理フローの全体構成図。

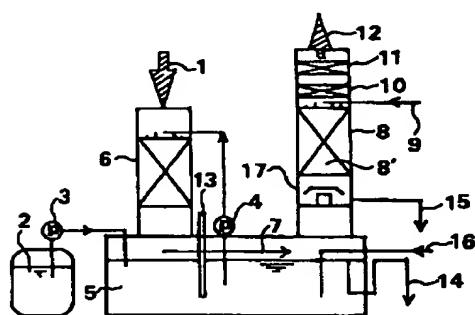
【図2】実施例に用いた装置の処理フローの全体構成図。

【図3】実施例2で用いたNH₃水の累計使用量を示すグラフ。

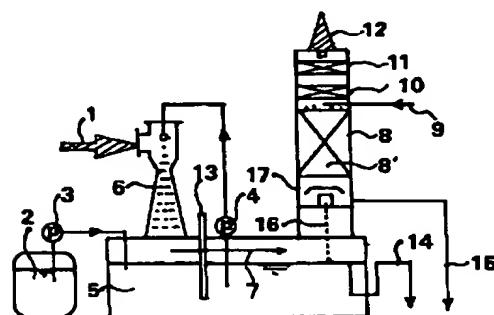
【図4】実施例3で用いた吸着塔の構成図。

【符号の説明】

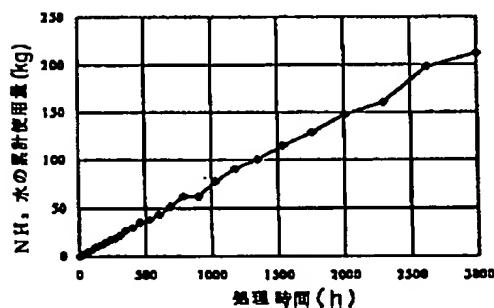
【図1】



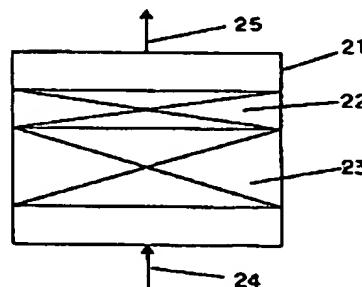
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72) 発明者 加藤 忠男
東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社
荏原製作所内

(72) 発明者 飯尾 泰洋
東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社
荏原製作所内